

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-032248

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl. H01L 21/768
H01L 21/285

(21)Application number : 08-202973

(71)Applicant : YAMAHA CORP

(22)Date of filing : 12.07.1996

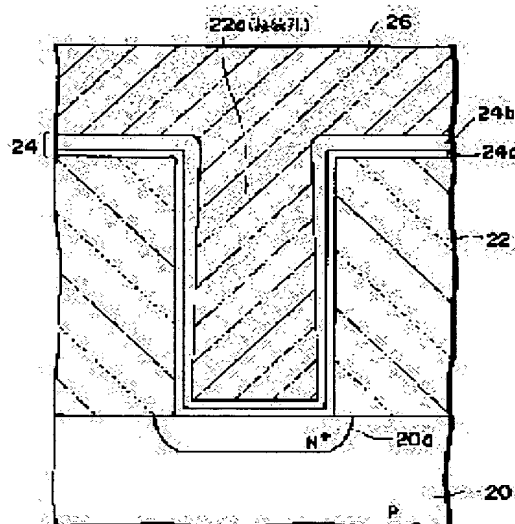
(72)Inventor : KUWAJIMA TETSUYA

(54) FORMATION OF TUNGSTEN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a load of a heat history to a base and also to simplify a treatment of the formation of a W film in a method of forming the W (tungsten) film.

SOLUTION: A contact hole 22a is formed in an insulating film 22 covering the surface of a substrate 20 and thereafter, a Ti layer 24a and a TiN layer 24b are formed in order on the film 22 by a sputtering treatment in such a way as to cover the hole 22a. After the surface of the layer 24b is renitrided by an N₂ plasma treatment in a reaction chamber for WCVD use, the formation of a W film is conducted in the following three steps. After the initiation step, in which SiH₄ gas is flowed to form an amorphous Si film, the new creation step, in which WF₆+SiH₄ gas is made to flow to form nuclei of W, is conducted and thereafter, the main step, in which WF₆+H₂ gas is flowed to form the W film, is conducted. The layer 24b may be formed by a method wherein the surface of the layer 24a is nitrided by a plasma treatment and the layer 24b is formed on the nitrided surface of the layer 24a.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3564884

[Date of registration] 18.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-32248

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/768			H 0 1 L 21/90	C
21/285			21/285	S

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-202973

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72) 発明者 桑島 哲哉

静岡県浜松市中沢町10番1号ヤマハ株式会社
社内

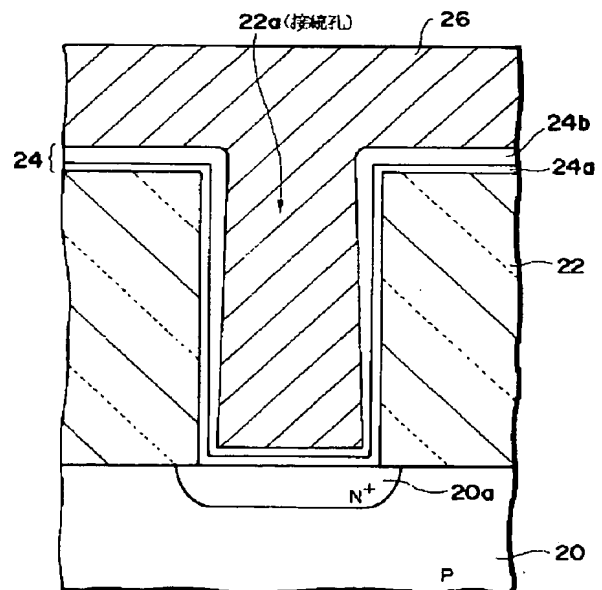
(74) 代理人 弁理士 伊沢 敏昭

(54) 【発明の名称】 タングステン膜形成法

(57) 【要約】

【課題】 W (タングステン) 膜形成法において、下地に対する熱履歴の負荷を軽減すると共にW成膜処理を簡略化する。

【解決手段】 基板20の表面を覆う絶縁膜22に接続孔22aを形成した後、絶縁膜22上に接続孔22aを覆ってTi層24a及びTiN層24bをスパッタ処理により順次に形成する。WCVD用の反応室内において、N₂ プラズマ処理によりTiN層24bの表面を再窒化した後、W膜の形成を次の3ステップで行なう。SiH₄ ガスを流してアモルファスSi膜を形成するイニシエーションステップの後、WF₆ + SiH₄ ガスを流してWの核を形成するニュークリエーションステップを行ってから、WF₆ + H₂ ガスを流してW膜を形成するメインステップを行なう。TiN層24bは、Ti層24aの表面をN₂ プラズマ処理により窒化して形成してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板を覆う絶縁膜の上にチタン層を形成する工程と、

前記チタン層の上にチタンナイトライド層を形成する工程と、

タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタンナイトライド層の露出部及び前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化する工程と、

前記反応室内において前記チタンナイトライド層の窒化部及び前記チタン層の窒化部を覆ってタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工程とを含むタングステン膜形成法。 10

【請求項 2】 基板を覆う絶縁膜に配線用の接続孔を形成する工程と、

前記絶縁膜の上に前記接続孔を覆ってチタン層を形成する工程と、

前記チタン層の上にチタンナイトライド層を形成する工程と、

タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタンナイトライド層の露出部及び前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化する工程と、 20

前記反応室内において前記チタンナイトライド層の窒化部を覆い且つ前記接続孔を埋めるようにタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工程とを含むタングステン膜形成法。

【請求項 3】 前記タングステン膜を形成する工程は、前記タングステン膜の形成に先立ってアモルファスシリコン膜及びタングステンの核を順次に形成する工程を含んでいる請求項 1 又は 2 記載のタングステン膜形成法。

【請求項 4】 基板を覆う絶縁膜の上にチタン層を形成する工程と、 30

タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化して前記チタン層を覆うチタンナイトライド層を形成する工程と、

前記反応室内において前記チタンナイトライド層を覆ってタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工程とを含むタングステン膜形成法。

【請求項 5】 基板を覆う絶縁膜に配線用の接続孔を形成する工程と、 40

前記絶縁膜の上に前記接続孔を覆ってチタン層を形成する工程と、

タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化して前記チタン層を覆うチタンナイトライド層を形成する工程と、

前記反応室内において前記チタンナイトライド層を覆い且つ前記接続孔を埋めるようにタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工程とを含むタングステン膜形成法。

【請求項 6】 前記タングステン膜を形成する工程は、前記タングステン膜の形成に先立ってアモルファスシリコン膜及びタングステンの核を順次に形成する工程を含んでいる請求項 4 又は 5 記載のタングステン膜形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、LSI の配線形成等に用いるに好適な W (タングステン) 膜形成法に関し、特に W 膜の気相堆積に用いる反応室内でプラズマ処理により TiN (チタンナイトライド) 層の露出部を再窒化することにより下地に対する熱履歴の負荷を軽減すると共に W 成膜処理の簡略化を図ったものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、LSI の配線形成にあつては、絶縁膜に設けた接続孔に W プラグを埋込むことで配線の平坦性を向上させることが知られている。そして、W プラグ形成に用いられる W 膜形成法としては、図 8 に示す方法が提案されている。

【0003】 ステップ 10 では、図 9、10 に示すように Si (シリコン) 等の半導体基板 20 の表面を覆う SiO₂ 等の絶縁膜 22 に接続孔 22a を形成した後、スパッタ処理により Ti (チタン) 層 24a 及び TiN 層 24b を順次に形成する。接続孔 22a は、一例として P 型半導体基板 20 の表面に設けた N⁺ 型不純物ドープ領域 20a に配線を接続するのを可能にするものである。TiN 層 24b は、絶縁膜 22 に対する W の密着性を向上させると共に半導体と W の相互拡散を防ぐバリア性の導電層であり、Ti 層 24a は、コンタクト抵抗を低減するための導電層である。

【0004】 次に、ステップ 12 では、基板 20 をランプアニール装置の処理室内の所定位置にセットし、N₂ (又は NH₃) ガス雰囲気中でアニール処理を行なうことにより Ti 層 24a の露出部及び TiN 層 24b の露出部を窒化する。このような窒化処理が終了ときは、ランプアニール装置の処理室から基板 20 を外部に取出す。

【0005】 次に、ステップ 14 では、W の CVD (ケミカル・ベーパー・デポジション) に用いる反応室内の所定位置に基板 20 をセットし、反応室に SiH₄ ガスを流すことにより Ti 層 24a の窒化部及び TiN 層 24b の窒化部を覆ってアモルファス Si 膜 (図示せず) を形成する。そして、ステップ 16 では、反応室に WF₆ + SiH₄ ガスを流すことによりアモルファス Si 膜上に W の核 (図示せず) を形成する。この後、ステップ 18 では、反応室に WF₆ + H₂ ガスを流すことにより W の核を覆って所望の厚さの W 膜 26 を形成する。

【0006】 ステップ 14 及び 16 は、それぞれイニシエーションステップ及びニュークリエーションステップと呼ばれるもので、メインステップとしてのステップ 18 の準備工程である。

【0007】ステップ12において窒化処理を行なう第1の目的は、W膜26のはがれを防止することにある。すなわち、スパッタ処理を終った段階では、TiとTiNとでカバレッジに差がある(Tiの方が回り込みやすい)ため、図9に示すように基板(ウエハ)20の端部近傍ではTi層24aがTiN層24bで覆われず、露出状態となることが多い。このような状態でステップ18でW膜26を形成すると、図9に示すようにW膜26は、基板20の端部近傍でTi層24aに直接接触して形成される。Ti層24aに直接接触して形成されたW膜部分は、はがれやすく、パーティクル発生の原因となる。そこで、ステップ12では、Ti層24aの露出部を窒化(TiN化)してW膜26のはがれを防止している。

【0008】ステップ12において窒化処理を行なう第2の目的は、TiN層24bのバリア性を向上させることにある。すなわち、スパッタ処理を終った段階では、TiN層24bが柱状構造になっており、バリア性に欠ける。このような状態でステップ18でW膜26を形成すると、図10に示すようにTiN層24bが破れてWが破線Bに示すようにN⁺型領域20a内に入り込み、PN接合のリーク電流増大を招くことがある。そこで、ステップ12では、TiN層24bの露出部を窒化してバリア性を向上させている。

【0009】ステップ14、16においてアモルファスSi膜形成及びW核形成を行なうのは、TiN層24bのバリア性を補足すると共にW膜26の膜質を向上させるためである。

【0010】図9、10に示したようにW膜26を形成した後、配線形成に際しては、一例として絶縁膜22の上面が露呈されるまでW膜26及びTiN/Ti層24をエッチバックし、接続孔22a内にはW膜26及びTiN/Ti層24を残存させる。そして、絶縁膜22の上面に配線材層としてAl合金層を被着した後Al合金層をホトリソグラフィ及び選択エッチング処理によりパターンニングして接続孔22a内のW膜26及びTiN/Ti層24につながる配線層を形成する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来技術によると、ランプアニール処理により窒化処理を行なっているため、下地に対する熱履歴の負荷が大きく、図10に示すようにTi層24aとN⁺型領域20aとの反応によりチタンシリサイド層Sが形成されることがある。また、絶縁膜22を層間絶縁膜とし、層24a、24b、26からなる導電層を接続孔22aを介してAl合金等からなる下層配線に接続する場合には、下層配線を構成するAl合金層にヒロック、ノジュール、ボイド等の不良が発生することもある。

【0012】その上、ランプアニール処理の後WのCVD処理の前に基板20が大気にさらされるため、TiN

層24bの表面に水分や汚染物質等が付着しやすい。従って、Wの異常成長を防ぐためにもイニシエーションステップ14やニュークリエーションステップ16は不可欠であり、工程的に複雑さを免れない。また、Wの異常成長によりパーティクル発生を招くこともある。

【0013】さらに、W膜26を形成する際に図10に示すようにW膜26にボイドVが生ずることがある。すなわち、WのCVD処理では、接続孔22aの底部におけるTiN層24bの厚さが重要であるが、TiN層24bは接続孔22aの底部でのカバレッジが良好でない。接続孔22aの底部で所要のカバレッジを得るためには、TiN層24bの堆積厚さを大きくする必要がある。しかし、このようにすると、図10に示すように接続孔22aの開口端近傍でTiN層24bの一部が張り出して接続孔22aの底部近傍のW堆積を抑制し、ボイドVを発生させる。

【0014】この発明の第1の目的は、下地に対する熱履歴の負荷を軽減すると共にW成膜処理を簡略化することができる新規なW膜形成法を提供することにある。

【0015】この発明の第2の目的は、下地に対する熱履歴の負荷を軽減すると共にW成膜処理を簡略化することができ、しかもW膜中でのボイド発生を防止することができる新規なW膜形成法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】この発明に係る第1のW膜形成法は、基板を覆う絶縁膜の上にチタン層を形成する工程と、前記チタン層の上にチタンナイトライド層を形成する工程と、タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタンナイトライド層の露出部及び前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化する工程と、前記反応室内において前記チタンナイトライド層の窒化部及び前記チタン層の窒化部を覆ってタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工程とを含むものである。

【0017】このような方法によれば、ランプアニール処理に比べて低温で処理可能なプラズマ処理により窒化処理を行なうようにしたので、下地に対する熱履歴の負荷を軽減することができる。また、WCVD用の反応室内において窒化処理及びW成膜処理を続けて行なうようにしたので、被処理基板を大気にさらすことなくW成膜処理に移ることができ、イニシエーションステップ及びニュークリエーションステップを短縮又は省略することができる。

【0018】この発明に係る第2のW膜形成法は、基板を覆う絶縁膜の上にチタン層を形成する工程と、タングステンを気相堆積するための反応室内において前記チタン層の露出部をプラズマ処理により窒化して前記チタン層を覆うチタンナイトライド層を形成する工程と、前記反応室内において前記チタンナイトライド層を覆ってタングステンを気相堆積してタングステン膜を形成する工

程とを含むものである。

【0019】このような方法によれば、ランプアニール処理に比べて低温で処理可能なプラズマ処理によりチタン層の露出部を窒化してチタンナイトライド層を形成するようにしたので、下地に対する熱履歴の負荷を軽減することができる。また、WCVD用の反応室内において窒化処理及びW成膜処理を行なうようにしたので、被処理基板を大気にさらすことなくW成膜処理に移ることができ、イニシエーションステップ及びビニュークリエーションステップを短縮又は省略することができる。

【0020】その上、チタン層の窒化によりチタンナイトライド層を形成するようにしたので、チタンナイトライド層をスパッタ処理で形成した場合のように接続孔の開口端近傍にチタンナイトライド層の張り出しが形成されることがなく、W膜中のボイド発生を防止することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態に係るW膜形成法を示すものである。

【0022】ステップ10では、図2、3に示すようにSi等の半導体基板20の表面を覆うSiO₂等の絶縁膜22に接続孔22aを形成した後、例えばスパッタ処理によりTi層24a及びTiN層24bを順次に形成する。図1～3において、図7～9と同様の部分には同様の符号を付して詳細な説明を省略する。

ガス： TiCl₄ + NH₃ + N₂ + H₂ + Ar
 圧力： 1～5 [mTorr]
 マイクロ波パワー： 2～5 [kW]

とすることができる。

【0028】スパッタ処理あるいはCVD法で形成したTiN層24bは、前記のように柱状構造を有しているだけでなく、いずれも化学量論的（ストイキオメトリ）な組成ではないTi_xN_(1-x)という組成であり、原子レベルにおける欠陥を含んでいる。

【0029】Ti層24a及びTiN層24bの成長は、接続孔22aの周辺部での厚さをT_Aとし、接続孔22aの底部での厚さをT_Bとすると、通常、T_B < T_Aとなるように進行する。例えば、Ti層24aの場合、T_A = 20 [nm]とすると、T_B = 5～10 [nm]となり、TiN層24bの場合、T_A = 100 [nm]とすると、T_B = 8～12 [nm]となる。このことから、底部カバレッジは、Tiの方がTiNより良好であることがわかる。

【0030】次に、ステップ12Aでは、基板20を大気にさらすことなくWCVD用の反応室内の所定位置にセットし、プラズマ処理によりTi層24aの露出部及びTiN層24bの露出部を窒化する。このときの処理条件は、一例として、

ガス： 窒素 (N₂)
 温度： 400～500 [°C]

【0023】Ti層24aを形成するためのスパッタ処理において、処理条件は、

温度： 100～200 [°C]
 パワー： 800～2000 [W]
 圧力： 3～5 [mTorr]
 層24aの厚さ： 20～40 [nm]
 とすることができる。

【0024】TiN層24bを形成するためのスパッタ処理において、処理条件は、

温度： 100～200 [°C]
 パワー： 4000～6000 [W]
 圧力： 3～5 [mTorr]
 層24bの厚さ： 60～120 [nm]
 とすることができる。

【0025】Ti層24a及びTiN層24bは、スパッタ処理の代りにECRプラズマを利用した化学気相成長（CVD）法を用いて形成することもできる。

【0026】Ti層24aの形成するための条件は、

ガス： TiCl₄ + N₂ + Ar
 圧力： 1～5 [mTorr]
 マイクロ波パワー： 2～5 [kW]
 とすることができる。

【0027】また、Ti層24bの形成するための条件は、

パワー： 300～800 [W]
 圧力： 0.5～5 [Torr]
 とすることができる。

【0031】プラズマ処理においては、窒素ガスに限らず、アンモニア NH₃、ヒドラジン N₂H₄、モノメチルヒドラジン（MMH） CH₃NH・NH₂、ジメチルヒドラジン（DMH） (CH₃)₂N・NH₂等を原料ガスとして用いることができる。

【0032】窒化処理の結果として、TiN層24bの露出部が再窒化され、スパッタ処理あるいはCVD法で形成しただけではストイキオメトリな組成でないTi_xN_(1-x)がストイキオメトリなTiNに変換されるので、TiN層24bの露出部は完全にTiN化され、また原子レベルでの欠陥が減少する。このため、TiN層24bのバリア性が向上する。また、基板20の端部近傍では、図2に示すようにTi層24aの露出部が窒化され、Ti層24aは、TiN層24bに連続するTiN層24cで覆われる。

【0033】次に、ステップ14では、ステップ12Aで用いたのと同じ反応室内にSiH₄ガスを流すことによりTiN層24b、24cを覆ってアモルファスSi膜（図示せず）を形成する。これは、イニシエーション

ステップであり、その処理条件は、

温度: 400~500 [°C]
 圧力: 0.5 [Torr]
 SiH_4 流量: 10~50 [sccm]
 処理時間: 30~60 [秒]
 とすることができる。

【0034】次に、ステップ16では、ステップ14で用いたのと同じ反応室内に $\text{WF}_6 + \text{SiH}_4$ ガスを流すことによりアモルファスSi膜上にWの核を形成する。これは、ニュークリエーションステップであり、その処理条件は、

温度: 400~500 [°C]
 圧力: 1 [Torr]
 WF_6 流量: 20 [sccm]
 SiH_4 流量: 10 [sccm]
 処理時間: 60~120 [秒]
 W核の膜厚: 10~50 [nm]
 とすることができる。

【0035】次に、ステップ18では、ステップ16で用いたのと同じ反応室内に $\text{WF}_6 + \text{H}_2$ ガスを流すことによりWの核を覆ってブランケット状のW膜26を形成する。これは、メインステップであり、その処理条件は、

温度: 400~500 [°C]
 圧力: 40~90 [Torr]
 WF_6 流量: 50~100 [sccm]
 H_2 流量: 400~2000 [sccm]
 膜26の厚さ: 400~1000 [nm]
 とすることができる。

【0036】上記したW膜形成法によれば、ステップ12Aの窒化処理により層24bの $\text{Ti}_x\text{N}_{(1-x)}$ が完全なTiNとなり、TiN層24bのバリア性が向上する。従って、図10に破線Bで示したような破れを防止することができる。また、基板20の端部近傍では、図2に示すようにTi層24aを覆うTiN層24cの上にW膜26が形成されるので、W膜26がはがれにくくなり、W膜26のはがれによるパーティクル発生を防止することができる。

【0037】ステップ12Aの窒化処理は、 N_2 プラズマ処理により400~500 [°C] 程度の低温で行なわれるので、下地に対する熱履歴の負荷が軽減される。従って、図3に示すように N^+ 型領域20aに対してコンタクトをとる場合に層24aのTiと領域20aのSiとが反応してチタンシリサイドが形成されるような事態は生じない。

【0038】プラズマ処理によるTiN、Tiの窒化処理ステップ12A、Wの核を形成するためのイニシエーションステップ14及びニュークリエーションステップ16、ブランケット状のWを形成するステップ18の処理は、すべて単一の反応室（チャンバ）の中で行なわれ

るので、被処理基板20は、窒化処理の後大気にさらされることなくW成膜処理を受けることになり、TiN層24b、24cの表面への水分、汚染物質等の付着を回避することができる。従って、イニシエーションステップ14及びニュークリエーションステップ16では、従来に比べて30~50%程度処理時間を短縮することができる。場合によっては、ステップ16、14を省略することができる。ステップ14、16を省略すると、危険な SiH_4 ガスを使わずに済むため、設備が簡単になると共に安全性が向上する。また、TiN層24b、24cの清浄な表面にW膜26を成長させるので、異常成長が起りにくくなり、異常成長によるパーティクル発生を防止することができる。

【0039】図4及び図5は、この発明の他の実施形態に係るW膜形成法によるW膜形成状況を示すもので、図4が基板端部の状況を示し、図5が接続孔の状況を示している。図4、5において、図2、3と同様の部分には同様の符号を付して詳細な説明を省略する。

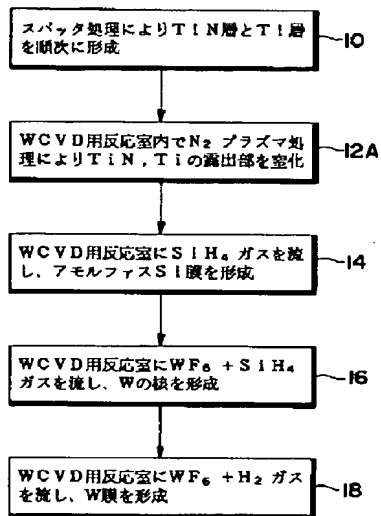
【0040】図4、5の実施形態は、TiN層24bをTi層24aの窒化により形成した点で図1~3の実施形態と異なり、他の点では図1~3の実施形態と同様である。すなわち、図1のステップ10に相当するステップでは、絶縁膜22の上に接続孔22aを覆って前述したと同様にしてスパッタ処理により20~40 [nm] の厚さのTi層24aを形成する。そして、図1のステップ12Aに相当するステップでは、WCVD用の反応室内において N_2 プラズマ処理によりTi層24aの露出部を窒化して5~20 [nm] の厚さのTiN層24bを形成する。このときの窒化処理の条件は、前述したのと同じにすることができる。この後は、図1のステップ14、16、18と同様の処理によりTiN層24bの上に接続孔22aを埋めるように400~1000 [nm] の厚さのW膜26を形成する。

【0041】図4、5に関して上記したW膜形成法によれば、図1~3に関して上記したW膜形成法と同様の作用効果が得られる他、図10に示したようなボイドVの発生を防止できる効果がある。すなわち、先に例示したように接続孔22aの底部においてはTiの方がTiNよりカバレッジが良好であり、しかも N_2 プラズマ処理では接続孔22aの内外でほぼ均一に窒化が進行する。このため、Ti層24aの窒化により得られる図5のTiN層24bは、図3のTiN層24bに比べて接続孔22aの開口端近傍での張り出しが小さくなり、接続孔22aの底部近傍でのW堆積を妨げることは少ない。従って、ボイドを発生させずにW膜26を形成することができる。

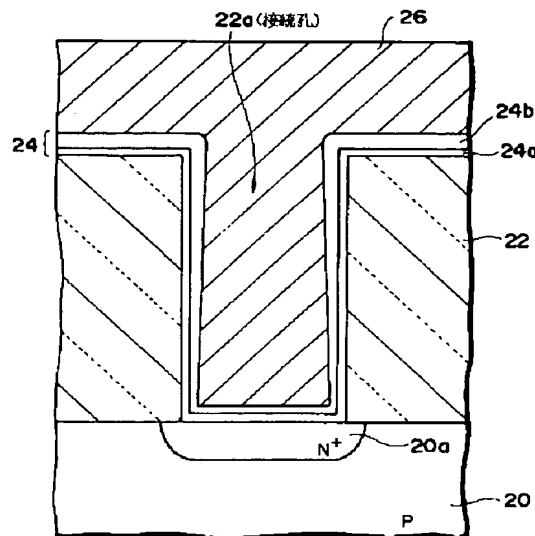
【0042】また、図4、5のW膜形成法によれば、TiNのスパッタ処理が不要であるため、工程が簡単となる利点もある。

【0043】図1~3のW膜形成法又は図4、5のW膜

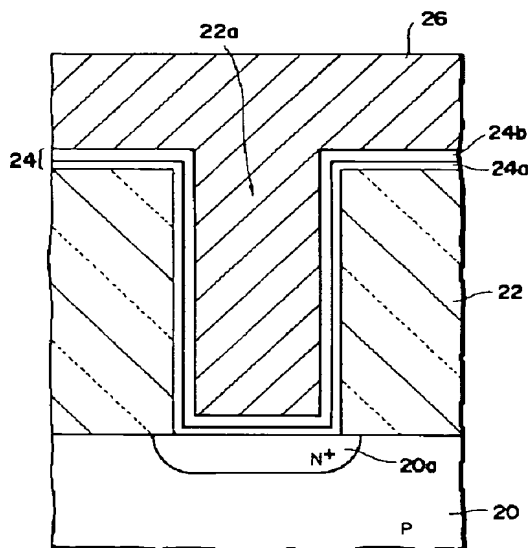
【図1】



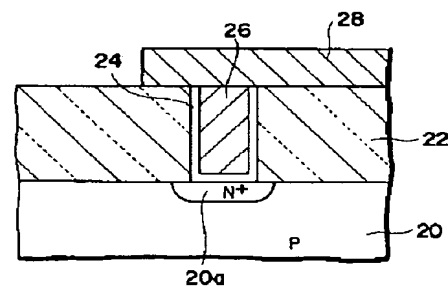
【図3】



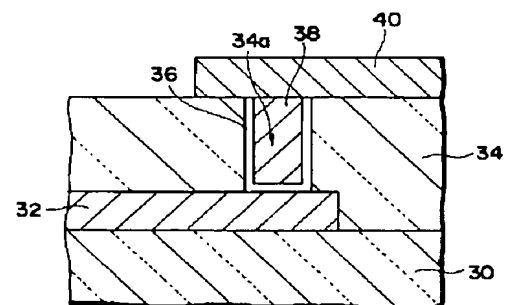
【図5】



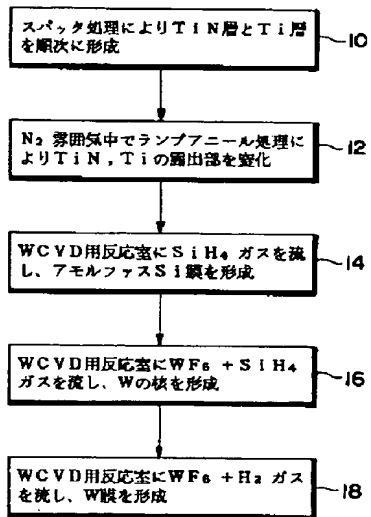
【図6】



【図7】



【図8】



【図10】

